

cr. to FR 2 704 216

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C01G 51/00, 53/00, 45/00, H01M 4/48, 4/50		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/25398 (43) Date de publication internationale: 10 novembre 1994 (10.11.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00460 (22) Date de dépôt international: 22 avril 1994 (22.04.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/04807 23 avril 1993 (23.04.93) FR (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR). EURO-TUNGSTENE POUDRES [FR/FR]; 9, rue André-Sibellas, F-38100 Grenoble (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): YAZAMI, Rachid [MA/FR]; 801, chemin Pré-de-l'Achard, F-38330 Saint-Nazaire-Saint-Ismier (FR). PASTOR, Henri [FR/FR]; 18, boulevard Maréchal-Joffre, F-38000 Grenoble (FR). BONNEAU, Maxime [FR/FR]; 13, rue de la Marquetière, F-38120 Le Fontanil (FR). (74) Mandataires: SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 78, rue Carnot, F-95240 Corneilles-en-Parisis (FR).		(81) Etats désignés: CA, FI, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.	
(54) Title: METHOD OF PREPARATION OF LITHIUM AND TRANSITION METAL MIXED OXIDES, OXIDES OBTAINED AND THEIR USE AS ELECTRODE MATERIAL (54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'OXYDES MIXTES DE LITHIUM ET DE METAUX DE TRANSITION, LES OXYDES OBTENUS ET LEUR UTILISATION COMME MATERIAU D'ELECTRODE (57) Abstract Method of preparation of lithium and transition metal mixed oxides. The method of preparation of a compound of formula: $Li_{0.7}(M_{1-x}M'_x)_nO_z$ in which n is 1 or 2, M and M' are the same or different and are selected from transition metals, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $1.8 \leq z \leq 2.2$. The method consists in preparing a mixture of precursors in a liquid medium, the mixture comprising at least one lithium precursor and at least one precursor chosen from compounds of the metals M and/or M', drying the mixture of precursors, then subjecting it to calcination. The method is characterized in that the precursors are placed in solution and/or in suspension in a solvent, one at least of the precursors being in suspension in the solvent. Application in electrode material for batteries, especially rechargeable lithium batteries. (57) Abrégé L'invention concerne un procédé de préparation d'oxydes mixtes de lithium et de métaux de transition. Le procédé de préparation d'un composé représenté par la formule $Li_{0.7}(M_{1-x}M'_x)_nO_z$ dans laquelle n est 1 ou 2, M et M' identiques ou différents sont choisis parmi les métaux de transition, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $1.8 \leq z \leq 2.2$, consistant à préparer un mélange de précurseurs en milieu liquide, ledit mélange comprenant au moins un précurseur de lithium et au moins un précurseur choisi parmi les composés des métaux M et/ou M', à sécher le mélange de précurseurs, puis à le calciner, est caractérisé en ce que les précurseurs sont mis en solution et/ou en suspension dans un solvant, l'un au moins des précurseurs étant en suspension dans le solvant. Application: matériau d'électrode pour les batteries, notamment pour les batteries rechargeables au lithium.			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Procédé de préparation d'oxydes mixtes de lithium et de métaux de transition, les oxydes obtenus et leur utilisation comme matériau d'électrode

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'oxydes mixtes de lithium et de métaux de transition, les composés obtenus et leur utilisation pour l'élaboration d'électrodes pour des batteries.

On connaît les piles et batteries au lithium. Les batteries dites "Lithium-ion" fonctionnent selon le principe dit du "Rocking-chair" suivant lequel le lithium est transféré à l'intérieur de la cellule électrochimique entre deux électrodes constituées par des composés d'insertion de lithium, à bas potentiel électrique pour le pôle négatif, à haut potentiel électrique pour le pôle positif. Elles comprennent des électrodes actives constituées par des matériaux très variés. L'électrode positive doit être constituée par un matériau qui présente un potentiel redox élevé et une haute capacité spécifique ou volumique, et qui permet une bonne réversibilité de la réaction d'électrode au cours de cycles de charge (oxydation) et de décharge (réduction). En outre, il est souhaitable que ledit matériau ne soit pas toxique et que son coût soit faible.

Les composés du type LiMO_2 dans lesquels M représente Co, Ni et/ou Mn présentent un bon compromis des critères ci-dessus. A titre d'exemple, on peut citer les phase LiCoO_2 [R.J. Gummow, et al, Mat. Res. Bull. 27 (1992), 327 ; H. Sekai, et al, EP-89115940.2 ; K. Mizushima, et al, Mat. Res. Bull. 15 (1980), 783 et Solid State Ionics 3-4 (1981) 171 ; US-A-4302518 ; US-A-4357215 ; M.G.S.R. Thomas, et al, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 132 ; J.J. Auborn, et al, Proc. Symp. Lithium Batteries, (1986) p. 256]. On peut également citer LiNiO_2 qui a un plus faible pouvoir oxydant comparé au composé de cobalt, ce qui permettrait une meilleure stabilité de l'électrolyte [J.R. Dahn, et al, Solid State Ionics, 44 (1990) 87].

La méthode classique de préparation des composés LiMO_2 consiste en un traitement thermique entre 700 et 900°C d'un

mélange de carbonates [Mizushima précité ; A. Mendiboure, et al, Mat. Res. Bull. 19 (1984) 1382], d'oxydes ou d'hydroxydes de cobalt et de lithium [A. Lecerf, et al, EP-89110158 et EP0345707] ou d'acétates de cobalt et de lithium 5 [J.R. Dahn, et al, Solid State Ionics, 44 (1990) 87]. Ces méthodes basées sur la réactivité en phase solide de mélanges de poudres nécessitent des traitements thermiques de longue durée même à haute température, afin d'assurer une homogénéisation chimique et une bonne cristallinité du produit final LiMO_2 . La voie "carbonate" par exemple nécessite 10 une calcination sous air à 900°C . On a alors tenté une méthode de calcination à plus basse température, mais les performances du LiCoO_2 obtenu se sont alors révélées moins bonnes que celles du composé obtenu à 900°C [J.R. Dahn, et al, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2207]. La voie "oxydes" 15 comprend une calcination à 700°C ; les performances des produits obtenus sont analogues à celles des composés classiques [A. Lecerf, précité]. La voie "acétates" a permis d'abaisser la température de calcination à 300°C 20 [P. Barboux, et al, J. Solid State Ionics, 94 (1991) 158].

Le traitement thermique mis en oeuvre dans les procédés de l'art antérieur précités favorise néanmoins la croissance cristalline des poudres dont la granulométrie est généralement de quelques microns et la surface spécifique, mesurée 25 par la méthode BET, est de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Un autre procédé de préparation d'oxydes mixtes de lithium et d'un autre métal a été décrit dans US-A-4,567,031. Ce procédé consiste à préparer une solution mixte d'un sel de lithium contenant de l'oxygène et d'au moins un 30 sel d'un autre métal contenant de l'oxygène, à concentrer la solution jusqu'au début de cristallisation, à co-cristalliser ou co-précipiter un sel mixte qui est ensuite calciné à une température entre 400°C et 500°C pendant une durée de 1 à 4 heures. Les produits obtenus par ce procédé sont en réalité 35 constitués par un mélange de l'oxyde mixte de lithium recherché et d'autres sels provenant de la synthèse. En outre, leurs performances électrochimiques sont médiocres

lorsqu'ils sont utilisés comme matériau d'électrode positive dans une pile rechargeable.

Le but de la présente invention est de fournir un matériau apte à être utilisé comme matériau pour l'élaboration de l'électrode positive et/ou de l'électrode négative d'une batterie ou d'une pile au lithium présentant des performances améliorées par rapport aux matériaux de l'art antérieur.

A cet effet, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'oxydes mixtes de lithium et de métal de transition, les oxydes mixtes obtenus, ainsi que leur utilisation pour l'élaboration d'une électrode positive ou d'une électrode négative dans une batterie ou une pile au lithium.

Le procédé de la présente invention, pour la préparation d'un composé qui répond à la formule $Li_{ny}(M_1-xM'_x)nO_{nz}$ dans laquelle n est 1 ou 2, M et M' sont identiques ou différents et sont choisis parmi les métaux de transition, et $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $1,8 \leq z \leq 2,2$, consiste à préparer un mélange de précurseurs en milieu liquide, le dit mélange comprenant au moins un précurseur de lithium et au moins un précurseur choisi parmi les composés des métaux M et/ou M', à sécher le mélange de précurseurs et à le calciner. Il est caractérisé en ce que les précurseurs sont mis en solution et/ou en suspension dans un solvant, l'un au moins des précurseurs étant en suspension dans le milieu liquide.

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre pour obtenir un oxyde mixte de lithium et d'au moins un métal choisi parmi Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Ta, W, Mo et Re.

Les précurseurs appropriés pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention sont choisis parmi les carbonates, les oxydes, les hydroxydes, les acétates, les nitrates, les oxalates, les alcoolates et les alcoxydes.

Le solvant est choisi de préférence parmi l'eau et les alcools en C₁ à C₄.

Un précurseur utilisé pour la préparation de l'oxyde mixte recherché peut être introduit directement dans le solvant ou bien il peut être préparé in situ, en introduisant

dans le solvant un ou plusieurs composés qui permettent de l'obtenir.

Selon un premier mode de mise en oeuvre, au moins un précurseur de Li ou d'un métal M ou M', insoluble dans le solvant, est introduit dans le mélange réactionnel. Parmi les précurseurs insolubles dans l'eau et dans les alcools, on peut citer notamment les carbonates de cobalt, de nickel, de manganèse ou de fer et les hydroxydes de cobalt, de nickel, de manganèse ou de fer.

Selon un deuxième mode de mise en oeuvre, on obtient au moins un précurseur insoluble dans le solvant en introduisant dans le solvant au moins un sel soluble de Li et/ou au moins un sel soluble de M ou de M' et un agent de précipitation, les deux composés réagissant dans le milieu liquide pour donner un précurseur insoluble. L'agent de précipitation peut être soit soluble dans le milieu liquide, soit insoluble. A titre d'exemple d'agent de précipitation, on peut citer le carbonate de sodium.

Selon un troisième mode de mise en oeuvre, on prépare in situ un précurseur insoluble en introduisant dans le solvant un précurseur soluble, par exemple un alcoxyde, qui par hydrolyse en présence du solvant liquide, donne un hydroxyde qui est insoluble.

Dans le procédé de l'invention, le mélange de précurseurs peut être extrait du milieu liquide et séché par atomisation (spray-drying). Ce procédé consiste à pulvériser la solution ou la suspension dans une atmosphère d'air ou d'azote porté à une température suffisante pour évaporer le solvant. L'on obtient ainsi des cristaux secs qui sont ensuite soumis à une calcination qui permet d'obtenir un composé selon l'invention.

Le mélange de précurseurs peut aussi être extrait du milieu liquide par co-atomisation/calcination. Ce procédé consiste à pulvériser la solution ou la suspension dans une atmosphère d'air ou d'azote porté à la température de calcination. Le séchage et la calcination sont simultanés. On obtient ainsi directement un composé selon la présente invention.

En outre, le mélange de précurseurs peut être extrait du milieu liquide par cryo-dessication. Ce procédé consiste à porter le milieu à une température inférieure à sa température de congélation, puis à mettre le milieu congelé sous vide. Le mélange de précurseurs séchés, obtenu par sublimation du solvant, est ensuite calciné.

Lorsque tous les précurseurs se trouvent dans le milieu liquide sous forme de co-précipité obtenu par action d'un agent de précipitation, le co-précipité obtenu est extrait par filtration, puis lavé afin d'éliminer les sels indésirables générés par la réaction. Ensuite le précipité lavé obtenu peut être séché et calciné.

La calcination selon les méthodes conventionnelles du mélange de précurseurs séché est effectuée sous atmosphère oxydante. Il est particulièrement avantageux d'effectuer la calcination à une température comprise entre 400 et 800°C, pendant une durée de 2 à 20 heures.

Le procédé de la présente invention permet d'obtenir des oxydes mixtes qui présentent une surface spécifique comprise entre 1,5 et 50 m²/g. Leur diagramme de diffraction des rayons X montre la présence des seules raies caractéristiques d'un composé LiMO₂. En outre, les raies sont étroites, ce qui dénote une bonne cristallinité.

Les composés de la présente invention, et plus particulièrement ceux qui ont une surface spécifique comprise entre 2 et 20 m²/g sont utiles pour l'élaboration d'électrodes positives ou négatives pour les batteries. L'utilisation des composés de la présente invention pour l'élaboration d'électrodes positives de batteries rechargeables au lithium est particulièrement intéressante. En effet, les dits composés permettent d'augmenter la surface spécifique de l'électrode, et par conséquent la densité de puissance de la batterie comprenant ladite électrode, ce qui constitue un avantage recherché pour cette application.

En outre, il est souhaitable d'abaisser le potentiel de l'électrode positive afin d'éviter la dégradation de l'électrolyte lors de la charge. Ainsi, une électrode positive de LiCoO₂ présente un potentiel élevé, ce qui nécessite l'uti-

lisation d'un électrolyte très stable. Une électrode constituée par le composé $\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, M étant Ni ou Mn par exemple, préparé selon le procédé de la présente invention, présente un potentiel moins oxydant, ce qui permet de limiter la dégradation de l'électrolyte.

La présente invention est expliquée plus en détail à l'aide des exemples de réalisation ci-dessous, donnés à titre illustratif, mais non limitatif.

Les exemples 1 à 6 concernent la préparation de composés oxydes.

EXEMPLE 1

Préparation de Li_yCoO_2

On a préparé une solution aqueuse contenant 176,2 g/l de lithine ($\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$) sous agitation à 100°C. A cette solution, on a ajouté 0,8 l d'une solution aqueuse de CoCl_2 à 125,5 g/l en maintenant le pH à une valeur inférieure à 4 par addition d'acide chlorhydrique, le pH final étant 3,7. Le mélange obtenu a ensuite été chauffé à 100°C. Parallèlement, on a dissous 426,8 g de carbonate de sodium dans 1 litre d'eau et on a mélangé progressivement les deux solutions. Après agitation pendant 2 heures à 100°C, on a filtré, puis on a remis en suspension dans 2 l d'eau. L'opération de remise en suspension - filtration a été renouvelée trois fois.

Différents échantillons du précipité obtenu ont ensuite été calcinés dans un four à moufle, avec balayage d'air. Le gâteau du précipité a été traité en lit statique dans une nacelle équipée ou non d'un couvercle. La montée en température pour atteindre le palier était soit lente (environ 2 heures), soit rapide (environ 30 min).

Tous les composés obtenus, observés au microscope électronique à balayage, présentent l'aspect de plaquettes et leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de LiCoO_2 , en conformité avec la fiche ASTM 16-0427.

D'autres caractéristiques des produits obtenus dans différentes conditions de calcination sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

TABLEAU 1

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m ² /g)	taille de grains (μm)
LC1	550	0,5	lente	non		
LC2	550	1	lente	oui		≈ 0,3
LC3	550	2,3	lente	non	14,61	≈ 0,1
LC4	650	2	rapide	non	2,99	≈ 0,3

EXEMPLE 2

Préparation de composés $\text{Li}_y\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$ et $\text{Li}_y\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_2$

5 On a reproduit le mode opératoire mis en oeuvre dans l'exemple 1, en ajoutant du chlorure de nickel à la solution du chlorure de cobalt en quantité telle que l'on obtienne la stoechiométrie souhaitée.

10 La calcination du précipité obtenu a été effectuée de la même manière que dans l'exemple 1.

Tous les composés obtenus, observés au microscope électronique à balayage, présentent l'aspect de plaquettes, et leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de Li_yMO_2 .

15 D'autres caractéristiques des produits obtenus dans différentes conditions de calcination sont données dans le tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m ² /g)	Taille de grains (μm)
LCN1	550	2	lente	oui	19,01	≈ 0,1
LCN2	650	2	rapide	oui	2,56	≈ 0,3
LCN3	550	2	lente	oui	17,53	≈ 0,2
LCN7	650	2	rapide	oui	1,66	≈ 0,5

EXEMPLE 3

Préparation de composés $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

On a reproduit le mode opératoire mis en oeuvre dans l'exemple 1, en remplaçant le chlorure de cobalt par du chlorure de manganèse.

La calcination du précipité obtenu a été effectuée de la même manière que dans l'exemple 1, à une température de 650°C.

Le composé obtenu, observé au microscope électronique à balayage, présente l'aspect de plaquettes, et son diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

La taille des grains du composé obtenu est d'environ 0,3 μm et sa surface spécifique B.E.T. est de 7,85 m^2/g .

EXEMPLE 4

Préparation de composés $\text{Li}_x\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$

On a reproduit le mode opératoire mis en oeuvre dans l'exemple 3, en ajoutant du chlorure de nickel à la solution de chlorure de manganèse en quantité telle que l'on obtienne la stoechiométrie souhaitée.

La calcination du précipité obtenu est effectuée de la même manière que dans l'exemple 1.

Tous les composés obtenus, observés au microscope électronique à balayage, présentent l'aspect de plaquettes, et leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de Li_xMO_2 et de $\text{Li}_x\text{M}_2\text{O}_4$.

D'autres caractéristiques des produits obtenus dans différentes conditions de calcination sont données dans le tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m^2/g)	Taille de grains (μm)
LMN1	650	2	rapide	oui	36	$\approx 0,1$
LMN2	750	2,3	rapide	oui	20	$\approx 0,3$

L'examen des caractéristiques des différents composés obtenus après calcination montre les faibles tailles de grains (inférieure à $1\text{ }\mu\text{m}$) et confirme la grande surface spécifique (supérieure à $1,5\text{ m}^2/\text{g}$) par rapport aux caractéristiques des composés de l'art antérieur.

EXEMPLE 5

Préparation de LiCoO_2 par co-atomisation

On a mis en suspension dans une solution de lithine ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) un gâteau humide d'hydroxyde de cobalt par malaxage. Les proportions relatives des hydroxydes étaient telles que le rapport atomique Li/Co soit égal à 1. La concentration en matière solide a été ajustée de manière à obtenir la fluidité nécessaire à une bonne atomisation.

L'atomisation de cette suspension a donné des granulés sphériques de 15 à $50\text{ }\mu\text{m}$. Les granulés contiennent 5,47% de Li et 48% de Co. Des échantillons de ces granulés ont été calcinés dans différentes conditions.

Les composés obtenus ont une structure lamellaire confirmée par microscopie électronique à balayage, et leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de Li_xMO_2 .

D'autres caractéristiques de ces composés sont données dans le tableau 4 ci-dessous.

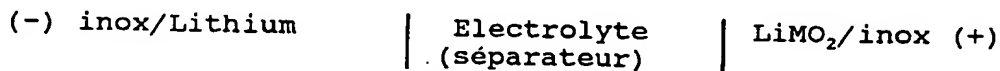
TABLEAU 4

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m^2/g)	Taille de grains (μm)
LC7	560	2,15	lente	oui	35,52	$\approx 0,1$
LC8	550	2	lente	non	13,72	

Les exemples 6 à 8 ci-dessous se rapportent à des tests électrochimiques.

Des cellules électrochimiques de type bouton (CR 2430) ayant un diamètre extérieur de 24 mm et une épaisseur de 3 mm ont été élaborées. Le pôle négatif est constitué par un disque en lithium métallique de 20 mm de diamètre découpé

dans une feuille de 200 μm d'épaisseur (commercialisée par la société Lithco). Le séparateur est un disque découpé dans une feuille de polypropylène micro-poreux, fournie sous la marque Celgard 2400 par la société Sanyo. L'électrolyte est obtenu par dissolution d'un sel de lithium, LiBF_4 , dans un mélange comprenant du carbonate de propylène, du carbonate d'éthylène et du diméthoxyéthane. L'électrode positive est une électrode composite. Elle consiste en une pastille de 8 mm de diamètre, obtenue par pressage sous 2 tonnes/cm² d'un mélange de Li_yMO_2 , de noir d'acétylène qui améliore la conductance de l'électrode, et de poly (oxyde d'éthylène) qui sert de liant. La masse totale de la pastille séchée est de l'ordre de 30 à 50 mg, ce qui correspond à une capacité théorique de la batterie de 4 à 7 mAh. Des disques en acier inoxydable sont utilisés comme amenées de courant de telle sorte que la chaîne électrochimique corresponde au schéma suivant :



Les tests charges/décharges ont été effectués sous régime galvanostatique, le potentiel étant limité à 4,2 V lors de la charge et à 3,2 V lors de la décharge. L'intensité de courant était choisie de telle sorte que la capacité théorique totale soit atteinte en 10 h (régime C/10). Le calcul de cette capacité est basé sur l'hypothèse d'un échange de 0,5 Li par unité MO_2 au cours des cycles, ce qui correspond à une composition comprise entre LiMO_2 et $\text{Li}_{0,5}\text{MO}_2$.

Des tests de polarisation ont aussi été effectués pour vérifier le comportement de la cellule électrochimique lorsqu'elle est soumise à un courant électrique d'intensité constante pendant quelques minutes. Les tests de polarisation ont été effectués à des intensités de courant de différentes valeurs qui correspondent aux régimes de décharge en C/n suivants (C représentant la capacité de la batterie et n la durée pour obtenir une décharge complète) : C/1000, C/500, C/100, C/50, C/10, 1C et 2C, ce qui signifie une durée de décharge allant de 1000 h à 1/2 h.

EXEMPLE 6

Réalisation d'une cellule électrochimique contenant LC8

Une cellule électrochimique ayant la structure décrite ci-dessus a été préparée avec le composé LC8 de l'exemple 5. Cette cellule a été soumise à un cyclage galvanostatique dans les conditions indiquées ci-dessus.

La figure 1 présente l'allure générale des 6 premiers cycles, la figure 2 est une présentation agrandie du deuxième cycle. L'on constate que la charge s'est effectuée en 9,5 h et la décharge en 9 h, durées proches de la durée théorique de 10 h.

Le rendement faradique du cycle est par conséquent $9/9,5 \times 100$, soit de l'ordre de 95%.

La quantité minimale de lithium échangé au cours de la décharge représente 90% de la valeur théorique, ce qui correspond à une variation Δx de la teneur x dans Li_xCoO_2 de 0,45 (entre 1 et 0,55 au lieu de 1 et 0,5 théorique).

Les valeurs moyennes des tensions de charge et de décharge (e) sont respectivement d'environ 3,95 et 3,90 V.

Le rendement énergétique du cycle est donc de $95 \times 3,9/3,95$, soit 93,8%.

La densité d'énergie atteinte calculée par la relation $D_E = \Delta x \cdot F \cdot e / 3,6M$ est de 480 Wh/kg pour LiCoO_2 . ($F=96500$ C ; M = masse molaire de LiCoO_2).

La figure 3 représente les courbes de polarisation à la charge et à la décharge obtenues avec le composé LC8, les tests étant effectués sur une batterie préalablement chargée. La densité de puissance P est calculée selon la formule

$$P = \frac{e \times Q}{n}$$

dans laquelle e représente le potentiel de décharge, Q représente la capacité massique théorique de LiCoO_2 (≈ 134 mAh/gramme), et n représente le régime de décharge (C/n). La densité de puissance maximale est obtenue à partir du dernier point de la courbe de décharge, pour lequel $n=1$ et $e=3,8$ V :

$$P = \frac{3,8 \times 134}{1} = 509 \text{ W/kg}$$

EXEMPLE 7

Réalisation d'une cellule électrochimique contenant LC4

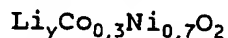
Une cellule électrochimique ayant la structure décrite ci-dessus a été préparée avec le composé LC4. Cette cellule
5 a été soumise à un cyclage galvanostatique dans les conditions indiquées ci-dessus.

La figure 4 représente le quatrième cycle charge / décharge. L'on constate que la charge et la décharge se sont effectuées chacune en 9 h.

10 Des performances analogues à celles de la cellule de l'exemple 6 sont réalisées.

EXEMPLE 8

Réalisation d'une cellule électrochimique contenant



15 Une cellule électrochimique ayant la structure décrite ci-dessus a été préparée avec le composé $\text{Li}_y\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$. Cette cellule a été soumise à un cyclage galvanostatique dans les conditions indiquées ci-dessus.

La figure 5 représente le deuxième cycle charge / décharge. L'on constate que la charge et la décharge se sont
20 respectivement effectuées en 8 h et 7,4 h.

Le rendement faradique du cycle est par conséquent $7,4/8 \times 100$, soit de l'ordre de 92,5%.

La quantité minimale de lithium échangé au cours de la
25 décharge représente 74% de la valeur théorique.

Les valeurs moyennes des tensions de charge et de décharge (e) sont respectivement d'environ 3,81 V et 3,48 V.

Le rendement énergétique du cycle est donc de $92,5 \times 3,48 / 3,81$, soit 84,7%.

30 La densité d'énergie atteinte calculée par la relation $D_E = \Delta x \cdot F \cdot e / 3,6M$ est de 357 Wh/kg.

L'on constate ainsi que la substitution de 70% de cobalt par du nickel, même si elle réduit légèrement la tension de fonctionnement de la batterie, ce qui lui assure une
35 meilleure durabilité, n'affecte pas d'une manière très significative le rendement faradique et le rendement énergétique, et la densité d'énergie.

EXEMPLE COMPARATIF 1

Deux piles ont été élaborées de la même manière que précédemment, en utilisant comme matériau d'électrode positive un oxyde mixte obtenu par calcination de précurseurs
5 mélangés sous forme de poudres à l'état sec, les poudres étant respectivement des carbonates (produit A) et des oxydes (produit B). Les régimes de charge/décharge ont été fixés à C/10.

Les figures 6 et 7 représentent les 6 premiers cycles
10 obtenus respectivement avec le produit A et le produit B. La durée totale des cycles (charge + décharge) est inférieure à 10 h avec de très fortes pentes à la fin de chaque opération. La capacité échangée représente environ 50% de celle obtenue avec des électrodes positives constituées par des
15 composés oxydes de la présente invention.

EXEMPLE COMPARATIF 2

Deux piles ont été élaborées de la même manière que précédemment. L'électrode positive de la pile n°I contient l'oxyde LC8 obtenu dans l'exemple 5 de la présente inven-
20 tion. L'électrode positive de la pile n°II contient un oxyde de cobalt préparé selon l'exemple 1 de US-4,567,031. Conformément à cet exemple 1, on a dissous 68,9 g de nitrate de lithium et 291 g de nitrate de cobalt hexahydrate dans environ 100 ml d'eau distillée en chauffant à une température
25 d'environ 70°C. On a ensuite soumis la solution à une évaporation jusqu'à l'apparition des premiers cristaux. La solution chaude a ensuite été placée dans un flacon en verre à fond rond et le flacon a été introduit dans un bain d'azote liquide sous agitation et on a mis le flacon sous vide.
30 Après évaporation totale de l'eau, on a récupéré un sel que l'on a fait calciner dans un creuset placé dans un four à moufle. Le creuset a été porté à une température d'environ 400°C pendant 3 heures.

Le diagramme de diffraction de rayons X de l'oxyde LC8
35 de l'invention comprend uniquement des raies caractéristiques de l'oxyde LiCoO_2 , les raies étant étroites, ce qui montre que le produit obtenu présente une bonne cristalli-

nit . La position et l'intensité des raies sont reportées dans le tableau 5 ci-dessous.

TABLEAU 5

2�	%	Raies caractéristiques
27,722	100	LiCoO ₂
57,714	43,8	LiCoO ₂
47,426	32,9	LiCoO ₂
49,603	10,01	LiCoO ₂
77,234	8,42	LiCoO ₂
63,328	7,52	LiCoO ₂
48,723	5,6	LiCoO ₂

5

Le diagramme de diffraction de rayons X de l'oxyde préparé selon le procédé du brevet US-4,567,031 comprend les raies caractéristiques de LiNO₃, les raies caractéristiques du nitrate de lithium hydraté LiNO₃.xH₂O et les raies caractéristiques de l'oxyde Co₃O₄. Le procédé du brevet US-4,567,031 donne par conséquent un mélange de composés. Les raies caractéristiques du composé LiCoO₂ n'apparaissent pas, ce qui signifie que, si le dit composé était présent, il le serait à une concentration trop faible pour être détectée aux rayons X. La position et l'intensité des raies sont reportées dans le tableau 6 ci-dessous. Il appar it que le constituant majoritaire du produit obtenu est Co₃O₄.

10
15

TABLEAU 6

2�	%	Raies caractéristiques
18,577	2,14	LiNO ₃ .3H ₂ O
23,985	22,55	Co ₃ O ₄
26,402	2,94	LiNO ₃ .3H ₂ O
31,359	12,9	LiNO ₃
33,102	2,44	LiNO ₃ .3H ₂ O
36,583	2,24	LiNO ₃ .3H ₂ O
37,666	4,74	LiNO ₃ .3H ₂ O

39,637	33,24	Co_3O_4
40,82	23,98	LiNO_3
42,351	1,99	$\text{LiNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$
44,906	49,78	LiNO_3
46,865	100	Co_3O_4
49,074	9,12	Co_3O_4
54,114	13,09	LiNO_3
57,314	21,38	Co_3O_4
59,177	1,26	LiNO_3
68,387	5,47	LiNO_3
71,906	8,06	Co_3O_4
77,018	27,38	Co_3O_4
78,608	2,8	LiNO_3

Les deux piles ont été soumises à 10 cycles charge / décharge sous régime galvanostatique, le potentiel étant limité à 4,2 V lors de la charge. L'intensité du courant était de 6,9 mA/g, de manière que la capacité théorique soit atteinte en 20 heures (régime C/20).

La figure 8 représente la capacité Q de chacune des piles à la décharge, exprimée en mAh/g, en fonction du nombre de cycles N. Les cercles noirs correspondent à la pile I selon la présente invention, les carrés noirs correspondent à la pile II selon l'art antérieur. Après 10 cycles, la capacité réversible de la pile comprenant l'oxyde de lithium préparé selon l'art antérieur est tombée à 1 mAh/g, alors que celle de la pile selon la présente invention est de l'ordre de 100 mAh/g.

Il se confirme par conséquent qu'un oxyde LiMO_2 obtenu selon la présente invention présente des propriétés différentes des oxydes de l'art antérieur, ce qui se traduit notamment par des performances supérieures lorsque ces oxydes sont utilisés comme matériau d'électrode dans une batterie rechargeable.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'un composé représenté par la formule $\text{Li}_n\text{y}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_n\text{O}_z$ dans laquelle n est 1 ou
5 2, M et M' sont identiques ou différents et sont choisis parmi les métaux de transition, et $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $1,8 \leq z \leq 2,2$, consistant à préparer un mélange de précurseurs en milieu liquide, le dit mélange comprenant au moins un précurseur de lithium et au moins un précurseur choisi parmi
10 les composés des métaux M et/ou M', à sécher le mélange de précurseurs, puis à le calciner, ledit procédé étant caractérisé en ce que les précurseurs sont mis en solution et/ou en suspension dans un solvant, l'un au moins des précurseurs étant en suspension dans le solvant.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que M et/ou M' sont choisis parmi Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Ta, W, Mo et Re.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les précurseurs sont choisis parmi les carbonates,
20 les oxydes, les hydroxydes, les acétates, les nitrates, les oxalates, les alcoolates et les alcoxydes.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'eau et les alcools en C_1 à C_4 .
- 25 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un précurseur peut être soit introduit directement dans le solvant, soit préparé in situ.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit dans le solvant au moins un précurseur de
30 Li ou d'un métal M ou M', insoluble dans le solvant.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on prépare au moins un précurseur insoluble dans le solvant en introduisant dans le solvant au moins un sel soluble de Li et/ou au moins un sel soluble de M ou de M' et
35 un agent de précipitation, les deux composés réagissant dans le solvant pour donner un précurseur insoluble.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on prépare in situ un précurseur insoluble en intro-

duisant dans le solvant, un précurseur soluble qui par hydrolyse en présence du solvant, donne un hydroxyde qui est insoluble.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on extrait le mélange de précurseurs du milieu liquide et on le sèche par atomisation (spray-drying), et en ce que l'on soumet les cristaux secs obtenus à une calcination.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on extrait le mélange de précurseurs du milieu liquide par co-atomisation/calcinatation.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on extrait le mélange de précurseurs du milieu liquide par cryo-dessiccation et en ce que l'on soumet le produit sec obtenu à une calcination.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les précurseurs introduits dans le solvant réagissent entre eux de manière à former un coprécipité, l'on extrait le coprécipité obtenu du milieu liquide par filtration, puis on le sèche et on le calcine.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute un agent de précipitation au mélange de précurseurs dans le solvant, on extrait le coprécipité du milieu liquide par filtration, on le lave, puis on le sèche et on le calcine.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la calcination est effectuée sous atmosphère oxydante.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la calcination à une température entre 400 et 800°C pendant une durée de 2 à 20 heures.

16. Composé répondant à la formule $\text{Li}_{ny}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_n\text{O}_{nz}$ dans laquelle n est 1 ou 2, M et M' sont identiques ou différents et sont choisis parmi les métaux de transition, avec $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $1,8 \leq z \leq 2,2$, ledit composé présente une surface spécifique supérieure à 1,5 m²/g, obtenu par le procédé selon la revendication 1.

17. Composé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la surface spécifique est comprise entre 2 et 20 m²/g.

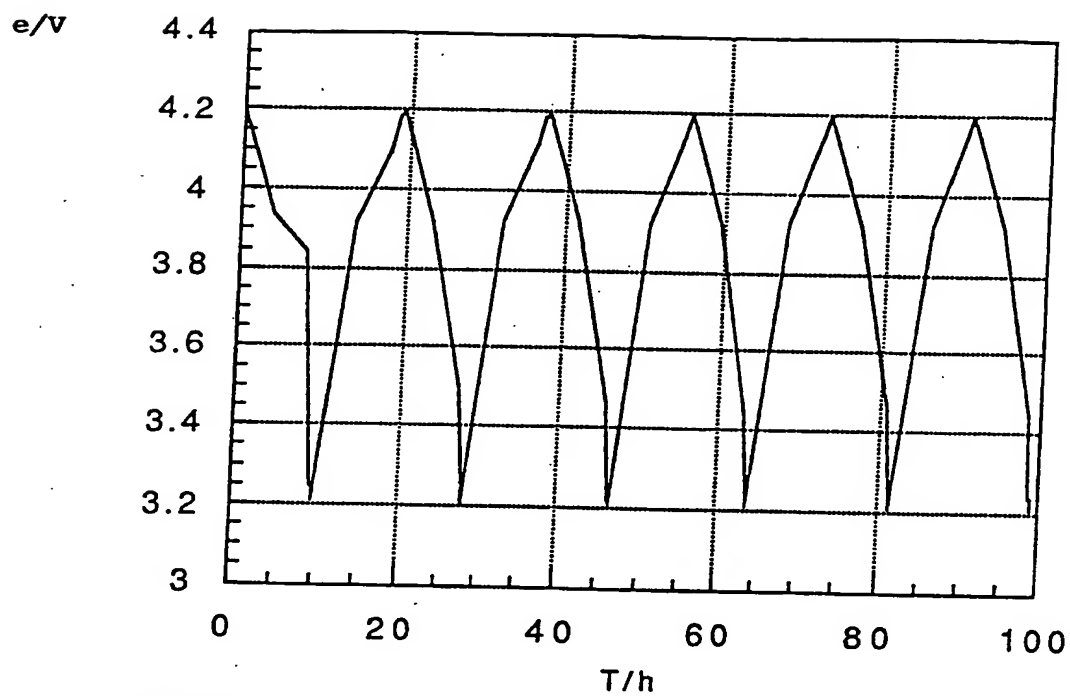
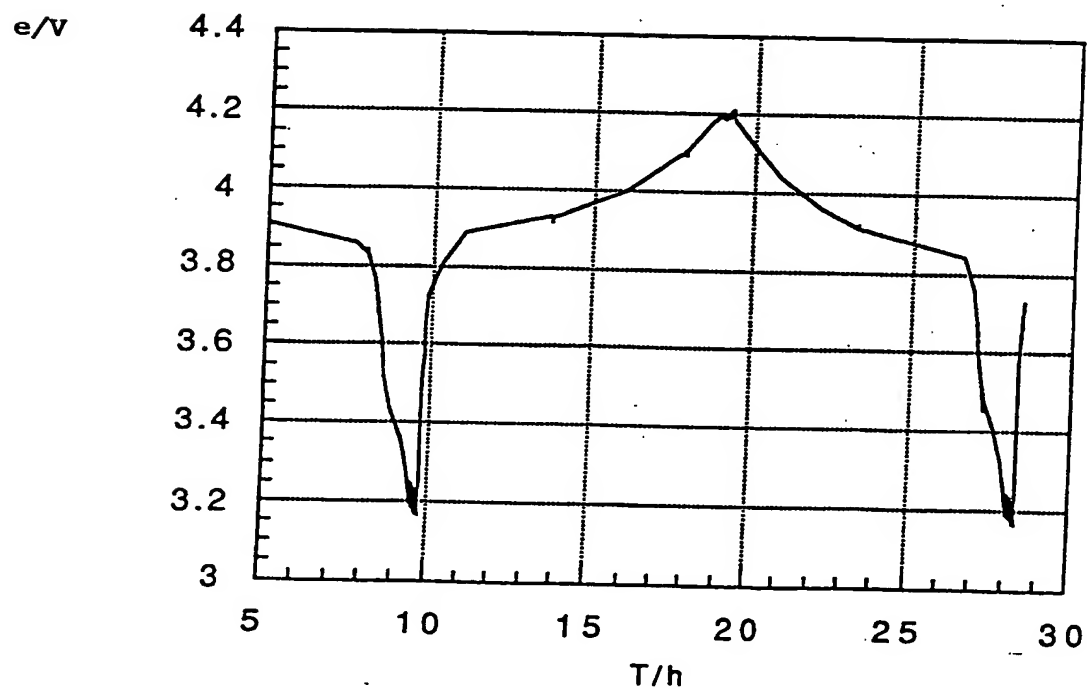
18. Composé selon la revendication 16, caractérisé en ce que M et M' sont choisis parmi Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Ta, W, Mo et Re.

19. Electrode comprenant un composé selon la revendication 16 comme matière active.

20. Batterie au lithium comprenant comme électrode négative, une électrode selon la revendication 19.

21. Batterie rechargeable au lithium comprenant comme électrode positive, une électrode selon la revendication 19.

1/5

FIGURE 1FIGURE 2

2/5

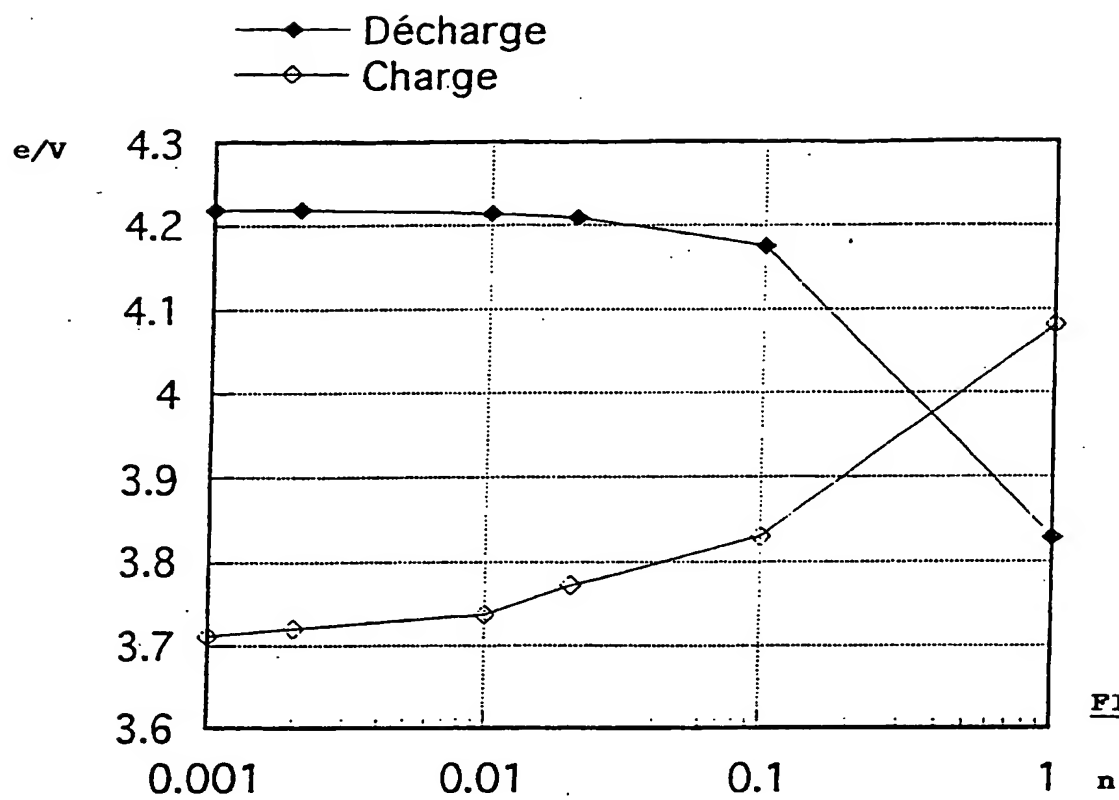


FIGURE 3

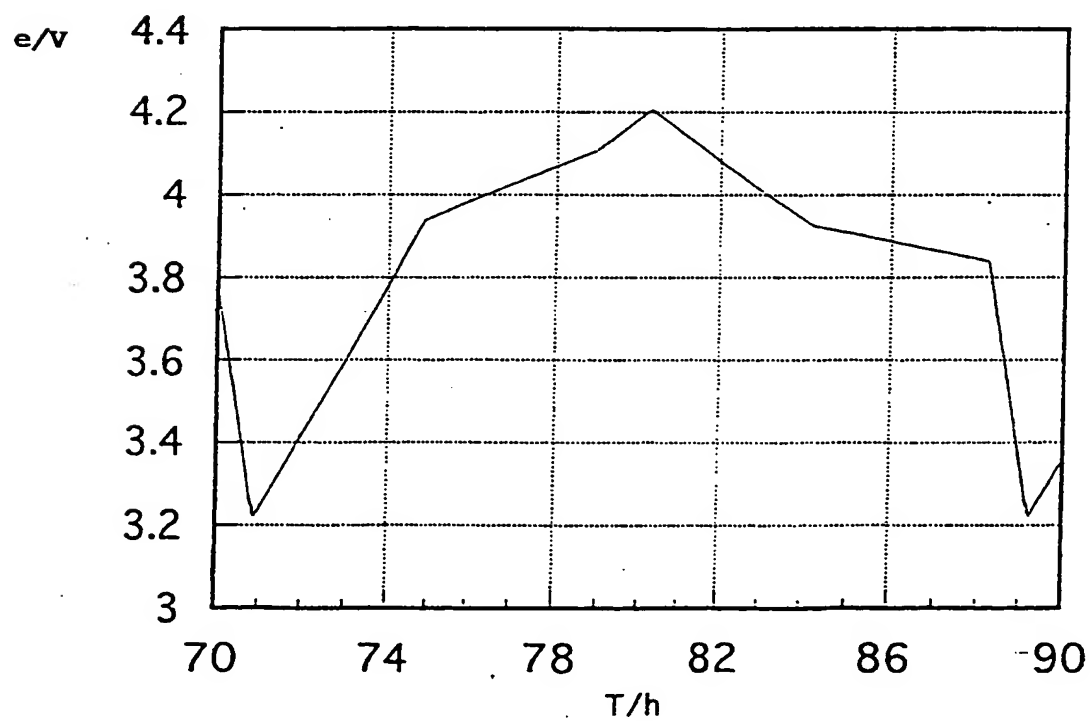
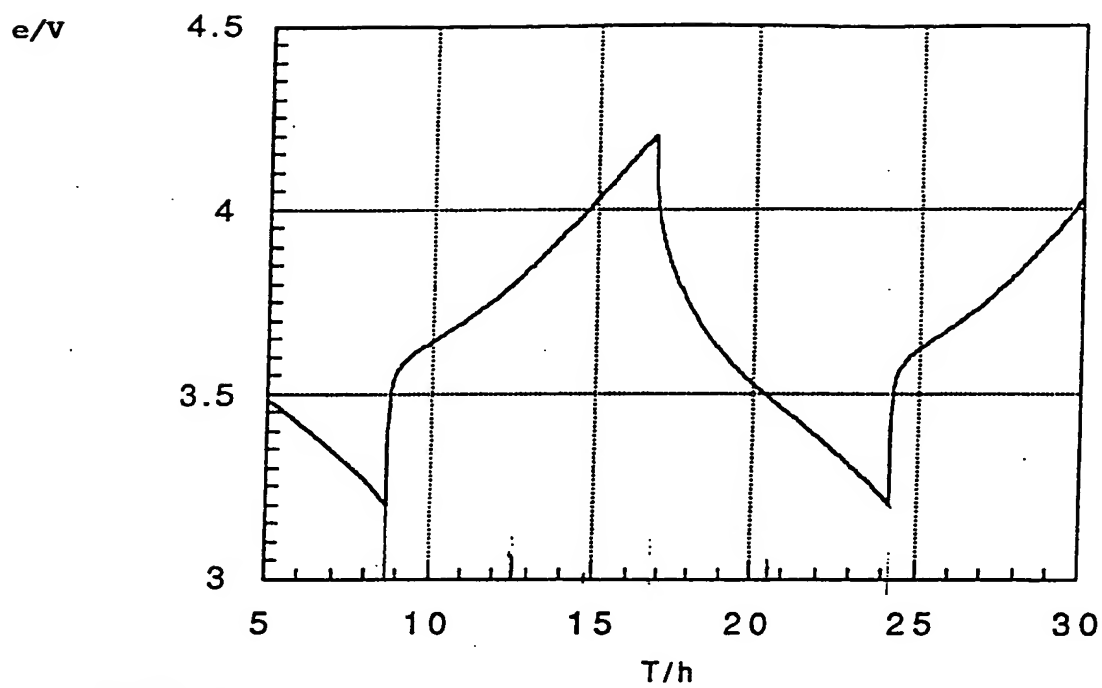
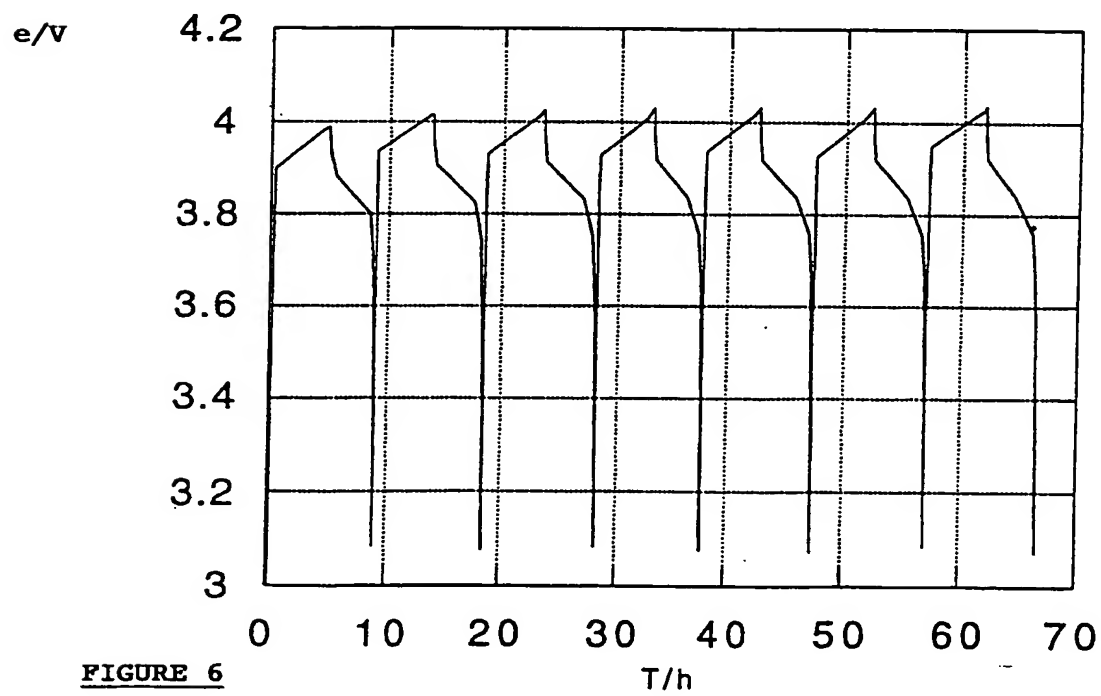
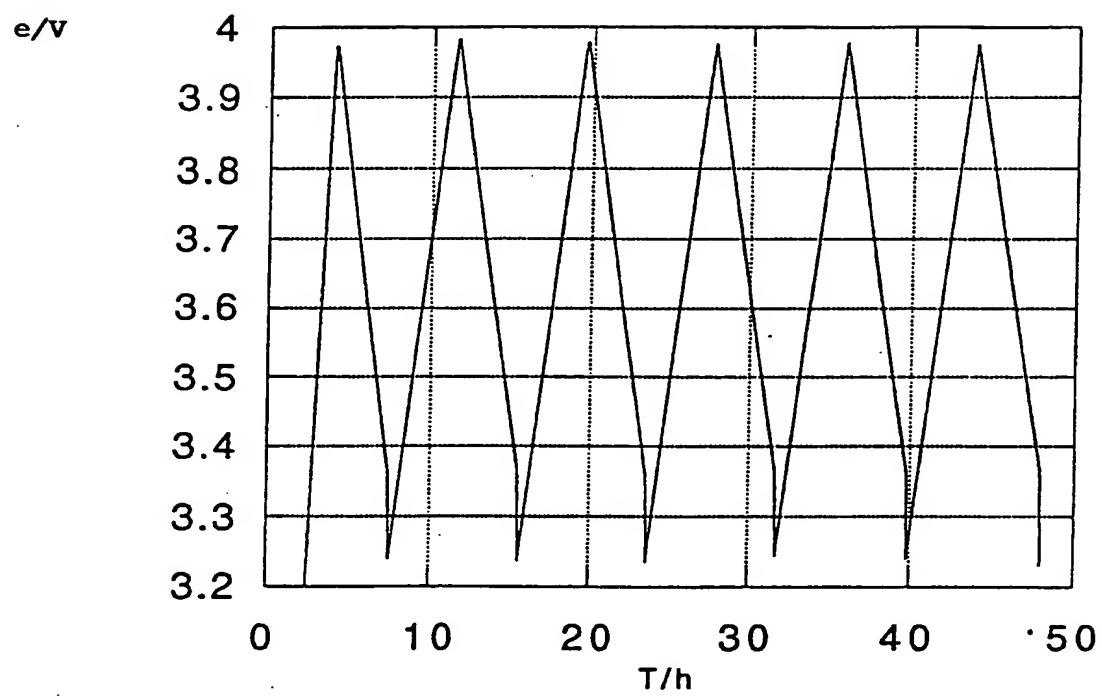


FIGURE 4

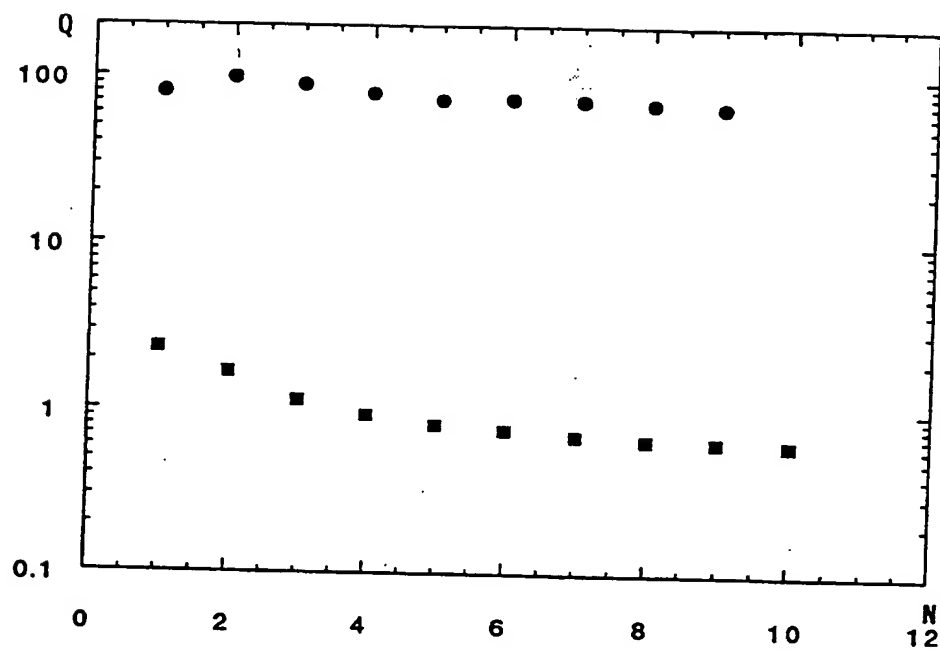
3/5

FIGURE 5FIGURE 6

4/5

FIGURE 7

5/5

**FIGURE 8**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/FR 94/00460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C01G51/00 C01G53/00 C01G45/00 H01M4/48 H01M4/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C01G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,91 11032 (MOLI ENERGY LIM.) 25 July 1991 see example 1 ---	1-6
X	WO,A,92 18425 (BELL COMMUNICATIONS RESEARCH) 29 October 1992 see the whole document ---	1-5,7,8, 12,13, 15,18, 19,21
X	US,A,4 567 031 (BRIAN RILEY) 28 January 1986 cited in the application see claims 1-18 ---	7-12, 14-19,21
A	GB,A,2 087 858 (KOICHI MIZUSHIMA) 3 June 1982 see claims 1-9 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 1994

Date of mailing of the international search report

30.08.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 94/00460

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9111032	25-07-91	US-A- 4959282 JP-A- 2033856	25-09-90 05-02-90
WO-A-9218425	29-10-92	US-A- 5135732 EP-A- 0581785 US-A- 5211933	04-08-92 09-02-94 18-05-93
US-A-4567031	28-01-86	NONE	
GB-A-2087858	03-06-82	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 94/00460

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 C01G51/00 C01G53/00 C01G45/00 H01M4/48 H01M4/50

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 5 C01G H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO,A,91 11032 (MOLI ENERGY LIM.) 25 Juillet 1991 voir exemple 1	1-6
X	WO,A,92 18425 (BELL COMMUNICATIONS RESEARCH) 29 Octobre 1992 voir le document en entier	1-5, 7, 8, 12, 13, 15, 18, 19, 21
X	US,A,4 567 031 (BRIAN RILEY) 28 Janvier 1986 cité dans la demande voir revendications 1-18	7-12, 14-19, 21
A	GB,A,2 087 858 (KOICHI MIZUSHIMA) 3 Juin 1982 voir revendications 1-9	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 Août 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30.08.94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

LIBBERECHT, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. de Internationale No

PCT/FR 94/00460

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9111032	25-07-91	US-A- 4959282	25-09-90
		JP-A- 2033856	05-02-90
WO-A-9218425	29-10-92	US-A- 5135732	04-08-92
		EP-A- 0581785	09-02-94
		US-A- 5211933	18-05-93
US-A-4567031	28-01-86	AUCUN	
GB-A-2087858	03-06-82	AUCUN	